

臭氧氧化法处理重油裂解废水的研究

常州石油化工厂 上海化工学院

臭氧是一种强氧化剂，其氧化能力仅次于氟，比氯大一倍。臭氧净化的特点是在低浓度下也能瞬间完成氧化反应，并且没有永久性的残余。臭氧能有效地去除废水中酚、氰化物、硫化物、油类化合物，并有很好的脱色、除臭、杀菌能力。

我厂裂解炉处理能力为 15000 吨/年，对于小石油化工厂排出的“三废”能否妥善处理，是能否迅速发展的关键问题之一。我们对重油裂解废水进行了臭氧氧化法处理试验，经过小试和中试，证明此法是可行的。废水经过处理后各项水质指标都能达到国家排放标准，净化后水质清晰、无色、无焦油味，特别是有毒物质酚和氰化物的去除可接近地面水的水平。目前处理成本还较高，耗电量较大，但随着“三废”治理技术的提高和改进，成本也将不断下降，可以预计臭氧氧化法将发展成为处理工业废水的重要方法之一。

本文主要介绍臭氧处理裂解废水的工艺及影响处理效果的各项因素。关于臭氧的制备工艺和设备以及裂解废水臭氧氧化处理设备不详述。

重油裂解废水臭氧处理工艺

重油裂解废水在进入臭氧氧化法处理前，首先经过斜板隔油—二次浮选—砂滤器，使废水中含油量降低至 15—30 毫克/升，除去悬浮物，并调节酸碱度。在进入臭氧氧化处理前的水质情况如下：

水质呈黄褐色，焦油味。温度：~50℃，pH：10.5，酚类：4—5 毫克/升，氰化物：

4—6 毫克/升，硫化物：4—5 毫克/升，油分：15—30 毫克/升，COD：400—500 毫克/升。

1. 废水臭氧氧化处理工艺及实验装置

(1) 实验室静态鼓泡塔：

用硬聚氯乙烯管或硬质玻璃管制成直径为 38 毫米、高 2 米的塔。塔底装有玻璃砂芯分布板。塔顶可加料及排出尾气，下部有一出水口供取样与排水用。

(2) $\phi 112$ 毫米塑料塔：

硬聚氯乙烯塔：直径 112 毫米，高 5 米，塔底部装有用孔径为 20 微米的微孔塑料板（板厚为 3 毫米）做成的气体分布器，进水管距塔底高为 4.3 米，由塔底出水，液面高度由出水平衡管的高度变化来调节，变化范围为距塔底 1.5—3.5 米之间，塔的上、中、下三处开有三块有机玻璃视镜以观察塔内情况。在此塔中加入 10×10 的瓷环填料 3.3 米高，塔底改用多孔管分配臭氧氧化空气时则可将此塔改成填料鼓泡塔。

(3) $\phi 600$ 毫米塑料塔

硬聚氯乙烯塔：直径 600 毫米，高 6.2 米，塔底部有一气室，上安有七块有效直径为 $\phi 50$ 的 2# 玻璃砂滤，或有效直径为 $\phi 50$ 的打有 0.8 毫米孔 55 个的多孔聚氯乙烯板，作为气体分布器。气体分布器上面装有一塑料格栅用来安放 25×25 瓷环填料，在瓷环填料的底层用整齐排列的两层 50×50 鲍尔环垫在塑料格栅上，填料总高度是 1.5 米，进水口高 5.8 米，塔底出水，塔内液面高度由出水平衡管调节，一般固定在 4.7 米上，装有三面视

镜以观察情况。

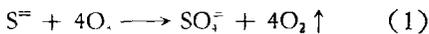
2. 废水各组分单独的臭氧化行为

重油裂解废水中主要有害成分为氰化物、硫化物、酚类化合物、油分以及部分芳烃等。试验是在实验室静态鼓泡塔中进行。

试验条件：原水先调 pH 到预定值，加入量为 2 升，每次取样 50—250 毫升，室温操作。臭氧浓度为每升 10—15 毫克，鼓泡气速约 0.5 升/分。

(1) 硫化物的臭氧化行为：

硫化物是一种较强的还原剂，从它的氧化还原电位来看 ($E_{S/S} = 0.505$) ($E_{SO_3^{2-}/S} = 0.61$) 是很易被氧氧化的，其氧化产物是一系列含氧酸根，最终为硫酸根。



然而，由于硫的含氧化物是十分复杂的，而与其对应的硫的含氧酸根也就十分复杂。随着反应条件的变化，硫化物的臭氧化产物也就十分复杂。按式 (1)，硫化物的臭氧需要量是 6 毫克— O_3 /毫克— S^{2-} ，然而实际上不需这么多，这就说明了反应的复杂性。

硫化物的水溶液不稳定，在酸性条件下会生成硫化氢而逸出，只有在碱性条件下还比较稳定。以硫化钠为代表，将其水溶液加碱升高 pH 值后进行试验。原水 pH=10.91， S^{2-} 浓度为 14.7 毫克/升。结果示于图 1。

从图 1 中可以看出随臭氧消耗量的增加硫离子浓度逐渐下降，而硫离子的去除率则

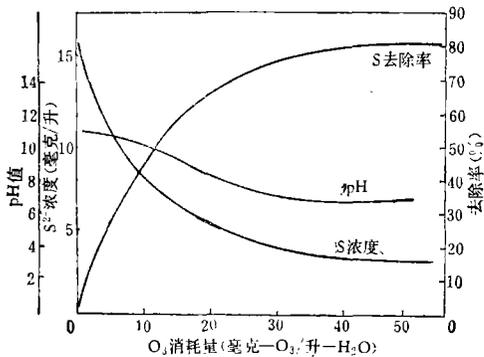


图 1 硫化物溶液的臭氧化行为

升高。同时可以看出，随着氧化过程的进行，溶液的 pH 值不断下降。这是由于生成了一系列酸性较强的硫的含氧酸根造成的。

(2) 酚的臭氧化行为：

酚的臭氧化最终产物是二氧化碳和水，其中间产物则为一系列的醛、酸等。因此，在碱性条件下是有利于反应进行的。据报导，臭氧氧化一元酚时 pH 最佳值为 11.4，如 pH > 12.4 和 pH < 8 时臭氧化作用将明显减弱。当 pH 为 11.4 时，氧化 1 克酚需耗臭氧 1.5—1.8 克，而在 pH 为 12.4 和 8 时，则臭氧耗量分别增加到 2.2 和 3 克。我们用起始浓度为 80 毫克/升的酚溶液，在 pH = 12 时，去除 1 克酚约耗臭氧 1.6 克。

图 2 绘出了酚起始浓度为 80 毫克/升左右的酚溶液在投加臭氧后 pH 值的变化。由图可见，随臭氧消耗量的增加，溶液的 pH 值逐渐下降。

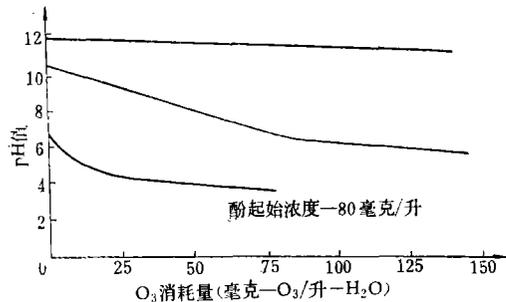


图 2 酚溶液的 pH 值与臭氧消耗量的关系

我们对低浓度酚 (1.5 毫克/升) 在臭氧氧化时 pH 值的影响作了试验，结果也是 pH 值高时对去除酚有利。

(3) 氰化物的臭氧化行为：

资料报导，在碱性条件下 (pH = 12 左右) 臭氧的去氰能力较强，氰离子被氧化为毒性小得多的氰酸根离子。其反应式为：



按此反应，理论上氧化 1 克 CN^- 需臭氧 1.84 克。

图 3 是我们根据资料*的试验数据进行

* 上海石油化工总厂与上海化工学院《用臭氧处理睛纶废水的科试阶段小结(1)》

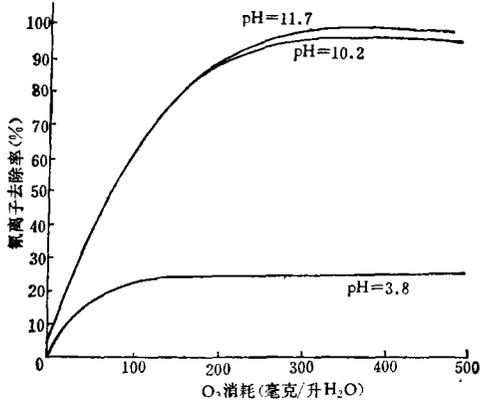
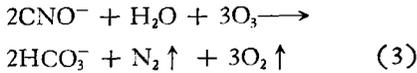


图3 氰离子去除率与臭氧消耗量的关系

了一些计算所得的结果,曲线是在 CN^- 起始浓度为 71—104 毫克/升的条件下用 KCN 作为氰化物的代表而得出的. 从图中可以看出随着溶液 pH 值的增高,去除率亦逐步提高. 但是,当氰离子浓度降至 1—2 毫克/升左右,要使其浓度进一步降低,就要投加大量的臭氧. 此时,单位重量氰离子所消耗的臭氧量大大超过 1.84. 这是由于一部分臭氧消耗在氧化已产生的氰酸根离子上的缘故,见反应(3)



(4) 苯与甲苯的臭氧化行为:

在重油裂解废水中还含有少量的低级芳烃,主要是苯与甲苯.

为了选择合适的处理工艺,我们只对在不同 pH 值时苯和甲苯被臭氧氧化的行为做了一些初步的试验. 其结果是,一般在碱性条件下苯与甲苯的去除,比在中性条件下为好.

从以上试验可以看出,硫化物、酚、氰化物和芳烃在碱性条件下的臭氧化都比在中性或酸性条件下有利. 但 pH 值过高则会产生下列缺点,首先,会增加臭氧的分解,由于在 $pH > 10$ 的情况下臭氧在水中的溶解度大大降低,臭氧在水中的存留半衰期大大缩短,必然导致臭氧耗量增加. 第二, pH 值高,则使处理后的水的 pH 值高于排放标准,这就

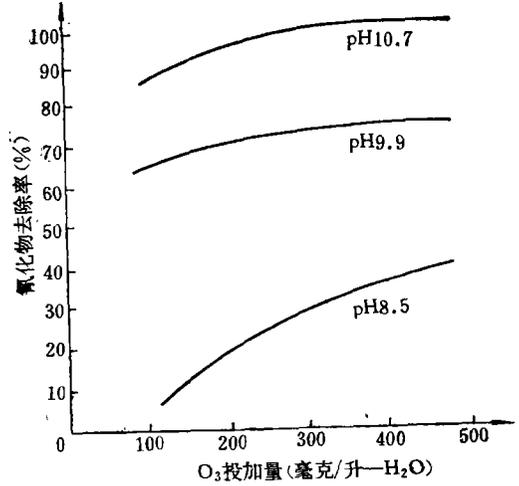


图4 在不同 pH 值下臭氧投加量与废水中氰化物去除率的关系

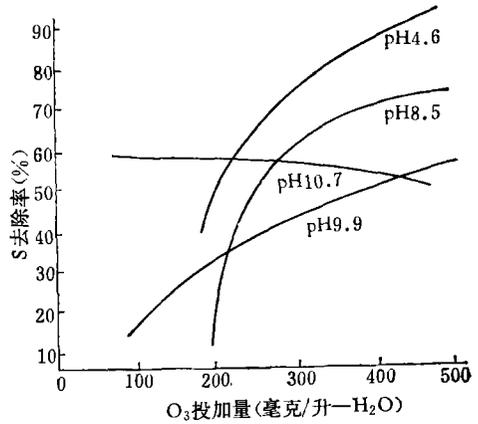


图5 在不同 pH 值下臭氧投加量与废水中硫化物去除率的关系

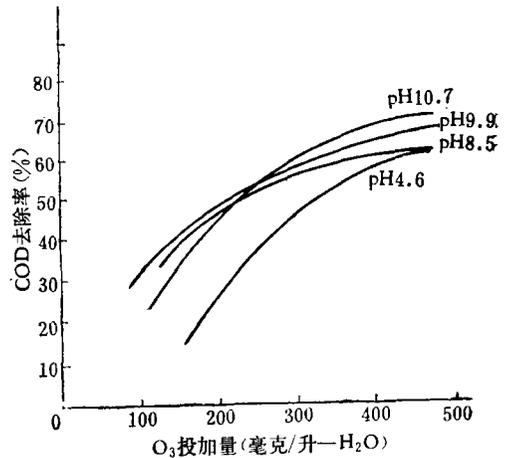


图6 在不同 pH 值下臭氧投加量与废水中 COD 去除率的关系

必须再增加一道中和工序。因此,选择适当的 pH 值将是确定处理实际废水时的一个重要参数。

3. 不同 pH 值对处理效果的影响

用 $\phi 600$ 毫米塑料塔在静态和动态条件下都做了不同 pH 值对酚、氰化物、硫化物、油类和 COD 等去除率影响的试验。静态试验结果示于图 4、5、6。由于尾气臭氧浓度很低,因此图中标明的臭氧投加量实际接近于臭氧消耗量,动态试验列于表 1

表 1 不同 pH 值时动态试验的结果

编 号		0615	0616	0617	0618
pH 值	进水	10.2	11.4	8.3	8.22
	出水	7.8	7.9	6.1	5.03
酚 (毫克/升)	进水	3.63	3.45	4.73	3.66
	出水	0.032	0.014	0.024	0.036
	去除率 %	99.0	99.6	99.5	99.0
氰化物 (毫克/升)	进水	0.96	2.02	0.95	0.97
	出水	0.38	0.42	0.8	1.21
	去除率 %	60.4	79.3	18.8	—
油 类 (毫克/升)	进水	22.0	22.8	17.4	21.6
	出水	2.86	10.4	14.4	6.8
	去除率 %	87.0	54.4	17.2	68.5
COD (毫克/升)	进水	318	289	387.5	296.4
	出水	223.4	158	209.1	192.9
	去除率 %	29.8	45.3	46.1	34.9
硫化物 (毫克/升)	进水	1.36	0.64	0.44	0.32
	出水	1.81	0.70	0.70	0.18
	去除率 %	—	—	—	43.7
臭氧投加量 (毫克/升)		169	190	157	181

从图 4 中可以看出,氰化物去除率随 pH 值的升高而升高。当 pH 为 4.6 时氰化物几乎不能被臭氧去除,只有升至 10.7 时才能有效地去除。

从图 5 可见,从最后去除率看, pH 值升高对硫化物的去除是不利的。但在一开始投入臭氧时,碱性条件下的氧化效果却比酸性条件下好得多。从图 1 看,当起始 pH = 10.8 时,其最后去除率也能达 79% 左右,但此时 pH 值已降到 7。可是在实际情况下废水的 pH 值只降到 8.5,因而其最后去除率并不如纯物质时理想。在酸性条件下,硫化物的去除率随臭氧投加量的增加,也就是吹气量的增加而升得较快,这可能包含了吹脱的因素。因此在臭氧投加量为 100—300 毫克/升-废水时,碱性条件依然是可取的。

从图 6 可见, pH 值的升高对 COD 的去除是有利的,要强调的是 COD 只是一个综合指标,这里只是指重油蓄热式裂解废水的 COD 而言。由图中曲线可以看出,在投加量较低时,只要 pH > 7 其氧化效果都差不多,当投加量增大后,碱性条件比中性与酸性更有利。

至于酚的去除率,在各种 pH 值下都达到 95% 以上,一般为 98%,处理后的含酚量均达 10^{-2} 毫克/升数量级的水平。

动态试验是在 $\phi 600$ 毫米塑料塔内进行的,以微碱性条件和碱性条件对废水处理效果作比较。试验条件:

废水流量: 1.5 米³/小时

液面高: 4.2 米

废水在塔内停留时间: 43 分

臭氧化空气流量: 25 米³/小时

臭氧化空气浓度: ~10 毫克/升

4. 臭氧的消耗量

从各个组分的臭氧化行为来看,其共同规律是:(1)在高浓度下较易被臭氧分解,在低浓度下则较难;(2)氧化 1 毫克毒物的臭氧耗量在低浓度下比高浓度下大得多。所以,如果要将这些物质全被臭氧化分解,则往往需要投加化学计量的 4—5 倍的臭氧方能达到。

在我们所处理的重油裂解废水中,酚、氰化物、硫化物及油类的含量都较低,只几个毫克/升,所以消耗的臭氧量很小.较多的臭氧是消耗在有机物及其它还原性耗氧污染物所构成的 COD 的降低上,一般 COD 指标较高,可达 300—400 毫克/升,甚至更高.一般一个分子的臭氧中只有一个活性氧原子,所以将 COD 从 300—400 毫克/升降低到国家暂行排放标准 100 毫克/升,每升废水要投加 600—900 毫克的臭氧.从静态试验中可以看出,如 pH = 10.5 时,酚、氰化物等主要有毒物质都比 COD 优先被氧化.因此,讨论臭氧的消耗量时,只讨论臭氧消耗与 COD 的关系.

在动态和静态两种条件下,对 COD 的去除与臭氧投加量的关系进行了试验.我们将数据换算成每公斤臭氧去除的 COD 公斤,即 $\Delta[\text{COD}]/\Delta[\text{O}_3]$ 对臭氧投加量作图,结果示于图 7.从图中可以看出,随着废水中剩余 COD 的下降,臭氧氧化 COD 的能力大大下降.

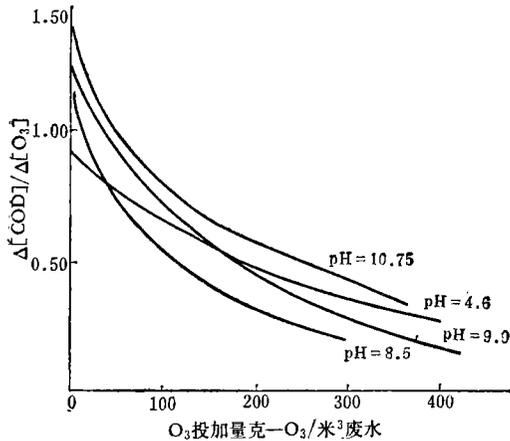


图 7 $\Delta[\text{COD}]/\Delta[\text{O}_3]$ 与 O_3 投加量的关系

我们用废水经两塔串联,臭氧并联通入的方式对废水进行两级处理来观察臭氧的消耗情况.从实验数据看出多数 COD 是在第一级中去除的,此时消耗臭氧较多,臭氧的利用率亦高.

水质有所波动,但去除一公斤 COD 所需

的臭氧量基本保持在 1.7—2.0 公斤水平上.这个值比去除一公斤 COD 需消耗三公斤臭氧这个值要小,可能是一部分 COD 能被空气氧化或与臭氧分子作用生成过氧化物后再进一步分解的缘故.

臭氧的消耗量是一个受多方面因素影响的指标,它将随废水水质、pH 值、水温、接触器的形式等许多因素的变化而变化,上面所得的值只限于我们采用的工艺条件.

5. 臭氧的浓度对处理效果的影响

臭氧净化废水是气液两相的氧化反应.按通常概念,认为臭氧化空气中的臭氧先溶于废水中,废水中的有害组分并不进入气相,臭氧在废水中扩散与废水中的有害组分反应.如果反应速度极快,则反应是在气液两相接触的界面,或靠近界面的“液膜”内完成的;如果反应速度较缓慢,则反应是在液相主

表 2 臭氧浓度对处理效果的影响

编 号		N11	N12	N13
臭氧浓度 (毫克/升)		7.86	10.02	17.0
臭氧投加量 (克 O_3 /吨水)		283	280	272
COD (毫克/升)	进水	337	337	337
	出水	87.3	115.5	116
酚 (毫克/升)	进水	3.65	3.65	3.65
	出水	0.005	0.005	测不出
氰化物 (毫克/升)	进水	1.48	1.48	1.48
	出水	0.19	0.11	0.20
油 类 (毫克/升)	进水	49.0	49.0	49.0
	出水	3.4	2.0	2.7
硫化物 (毫克/升)	进水	1.09	1.09	1.09
	出水	0.32	0.83	0.35
pH 值	进水	10.8	10.8	10.8
	出水	8.15	8.20	7.99
臭氧耗量 克 O_3 /克 COD		1.14	1.26	1.23

体内进行。对于前者说臭氧分子克服由气相向液相的传质阻力将起控制作用，而对后一种情况，臭氧的溶解将是次要的，克服化学反应动力学的阻力将起控制作用。

当提高臭氧化空气中臭氧的浓度，即增加其气相分压时，会使其液相平衡浓度也相应增加。如果是传质控制，则增加臭氧浓度，将使反应物浓度在反应区下降更快，处理效果显著改善。如果是反应控制，则对处理效果没有多大改善。结果列于表 2。

从表 2 数据可以看出，臭氧浓度的变化对处理影响不大。当然也不能因而断言，对重油裂解废水的臭氧氧化就是化学反应控制。由于与气相反应物浓度无关这一事实，至少可以说明氧化反应在液相中进行，在我们所试验的条件下，化学反应控制所起的作用要大些。

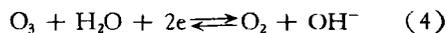
6. 温度对去除效果的影响

温度可以从三个方面产生影响：第一，改变臭氧在水中的溶解度，从而影响处理效果；第二，使氧化速度发生变化，从而影响处理效果；第三，使臭氧的氧化-还原电位变化，同样影响处理效果。关于这个问题，可分别加以讨论。首先，温度升高，臭氧在水中的溶解度将降低。臭氧在水中的溶解度可以用臭氧分配系数或称臭氧溶解度系数 R_i 表示：

$$R_i = \frac{\text{溶解在 1 升水中臭氧的毫克数}}{\text{在 1 升空气中臭氧的毫克数}}$$

随着温度升高， R_i 迅速下降。在 20℃ 时， R_i 约为 0.28，而 40℃ 时 R_i 为 0.12。如果臭氧在臭氧化空气中的浓度维持恒定，则 40℃

的水中臭氧含量仅为 20℃ 水中臭氧的 43%，对气液界面传质控制的系统来说，温度升高将会使处理效果明显降低。但是，若从动力学角度考虑，当温度升高将使氧化反应速度加快。所以对化学反应控制的系统来说，温度升高将会使处理效果明显提高。最后，如果从氧化-还原电位的角度来考虑，我们可以看到，在碱性条件下，当臭氧氧化其它物质时，其反应为：



其还原电位 E 为：

$$E = E^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{O}_3}}{a_{\text{OH}^-}^2}$$

式中： E^0 ——在碱性条件下臭氧的标准还原电位 (1.24V)

R ——理想气体常数

T ——绝对温度

F ——法拉第常数

a_{O_3} ——臭氧的活度

a_{OH^-} —— OH^- 的活度

从式 (4) 中可以看出浓度升高时，其还原电位升高，即臭氧的氧化能力也提高，因此，升高温度也将改善处理效果。当然，这也是指化学反应控制的情况而言。

我们作了废水温度对处理效果影响的试验，结果列于表 3。

从表 3 数据可以看出 45℃ 时氧化效果显然比 27℃ 时要好。这进一步说明我们的系统是化学反应控制所起作用比传质控制所起作用大。另外，温度高有利于反应的进行，这在工艺上实现起来比较有利，因为从二级浮选出来的废水温度都在 40—50℃，这样的

表 3 废水温度对处理效果的影响

编 号	温度(℃)		臭氧投加量 克 O ₃ /吨水	COD (毫克/升)		酚(毫克/升)		氰化物(毫克/升)		油类(毫克/升)		硫化物(毫克/升)	
	进水	出水		进水	出水	进水	出水	进水	出水	进水	出水	进水	水出
W-1	27	22	172	292.3	148.2	3.40	0.018	0.77	0.44	21.2	8.2	0.64	0.26
W-2	45	33	159.5	345	113.8	3.55	0.024	1.25	0.165	27.5	7.6	0.38	0.13

水可以不经冷却而直接进行臭氧化处理。

7. 不同接触时间的影响

在动态试验中，接触时间是个很重要的参数，接触时间太短臭氧来不及与有机污染物作用就已逸出，尾气中臭氧浓度增加，降低了臭氧利用率。但是，接触时间过长则降低设备利用率，而且会使臭氧的分解增强，从而加大了臭氧的耗量。因此，选择一个恰当的接触时间甚为重要。对气液相反应来看，接触时间以液相在反应器内的停留时间计算，即

$$t = \frac{V}{Q}$$

式中： t ——液体在反应器中停留时间（小时）

V ——反应器的自由体积（米³）

Q ——液体流量（米³/小时）

我们用 $\phi 112$ 毫米塑料塔，加上填料后，对不同接触时间进行了试验。由于臭氧浓度对处理效果的影响不大，所以，我们在改变液体流量的同时，也改变臭氧的浓度以保持臭氧的投加量基本一致。从试验结果看，接触时间在 12 分钟以上其处理效果基本上差不多。见图 8。

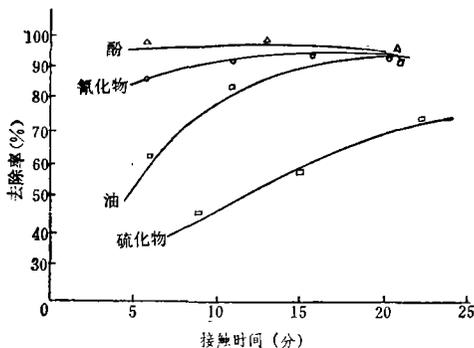


图 8 不同接触时间对毒物去除率的影响

8. 流程的选择

根据影响处理效果的各项因素试验，我们选择了两个流程：其一是初期加碱调节

pH 值；其二是中间加碱调 pH 值。中间加碱的目的在于使一些在弱酸条件下较易氧化的物质在第一氧化器中去除，另一些在碱性条件下容易去除的物质则在调节 pH 碱性后在第二氧化器中去除。我们想通过这样的方式来更进一步提高废水净化效果。对初期调节 pH 的流程一，在臭氧氧化这一步我们也试验了用二级处理的办法，即废水串联地流经第一氧化塔与第二氧化塔，臭氧则并联地从两塔底部通入，这样可以减小每塔中的气液比，降低尾气的臭氧含量，提高臭氧的利用率。

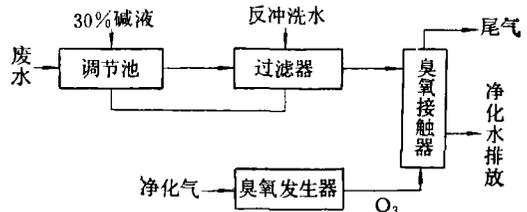


图 9 流程一

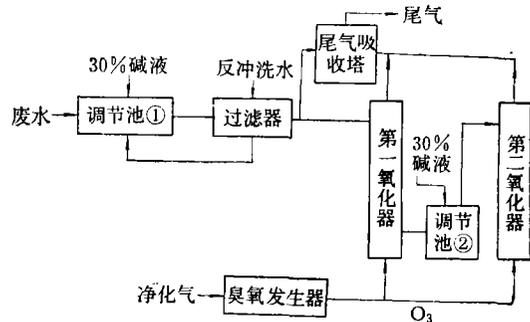


图 10 流程二

结 束 语

研究表明：

(1) 臭氧对废水中的酚、氰化物、硫化物、油分等组分在碱性条件下都有较好的去除效果。臭氧净化后的水质清晰、无色、无焦油味。

(2) 臭氧浓度与处理效果影响不大，主要取决于臭氧的投加量。

(3) 随着废水温度的升高，臭氧化反应速度加快，处理效果有明显的提高。

烟尘和烟气测试仪

中国医学科学院卫生研究所卫生防护研究室

工业污染源排出的烟尘和烟气，常具有浓度高、温度高、湿度大及有腐蚀性等特点，对其监测所用方法和仪器，就与一般用于车间和大气测定的不同。至目前为止，对烟尘和烟气的排放监测，国外一般也还停留在现场定期采样带回实验室分析这一水平，尚无可供广泛使用的连续自动监测的仪器。我们于1974年参考国外资料自己动手研制了一套烟尘和烟气排放监测用的仪器。三年来，在各地办短训班和现场实际应用证明，它们达到国外较好的水平，现将仪器的特点和性能介绍于下：

烟尘测试仪

一、组成

烟尘测试仪采用滤筒作为捕尘装置，在

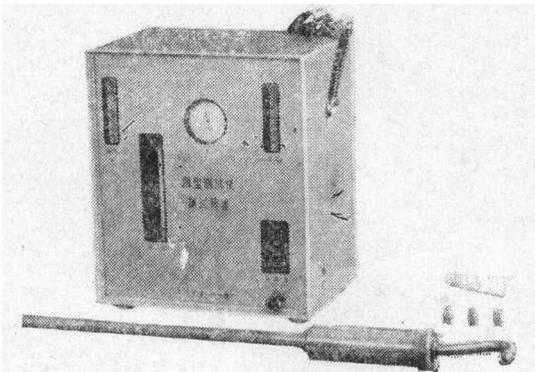


图1 烟尘测试仪外形

烟道内部采样，整个仪器的外形如图1，包括滤筒、采样管和测量箱三个部分。

1. 滤筒：分玻璃纤维滤筒和刚玉滤筒两种。玻璃纤维滤筒用无碱超细玻璃纤维制成。滤筒直径32毫米，长120毫米，厚0.7—0.9毫米，重约2.4克。刚玉滤筒用细的白刚玉砂制成。滤筒的直径28毫米，长100毫米，厚1.5—2毫米，重量比玻璃纤维滤筒要大得多，约为45克左右。

2. 采样管：分玻璃纤维滤筒采样管和刚玉滤筒采样管两种。

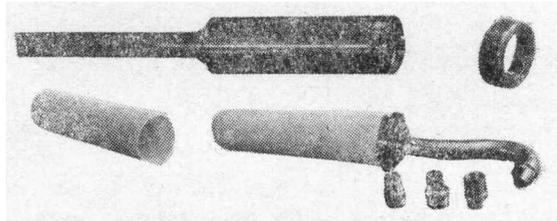


图2 玻璃纤维滤筒采样管

玻璃纤维滤筒采样管的构造见图2，滤筒装入滤筒夹后，靠入口处的两个锥度相同的圆环夹紧，使之不漏气。在滤筒外还有一个内径比滤筒稍大一些的多孔不锈钢筒托。当烟气中夹带水滴打湿滤筒或在高温下采集较细的尘粒时，滤筒阻力增大强度降低，在此情况下，不锈钢筒托就能防止滤筒破裂。

刚玉滤筒采样管的构造见图3，滤筒夹与前者不同，滤筒从滤筒夹支架底部插入，然后

(4) 裂解废水的处理接触时间在十二分钟以上，其处理效果基本一致。

(5) 用臭氧降低COD 臭氧投加量为COD 降低量的1.7—2倍，所以用臭氧去除

COD 是不经济的。在废水进入臭氧反应器前，有一预处理装置，如石英砂过滤器等，可使COD 有较大幅度降低，臭氧用量大为下降。